

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250366

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

51)Int.Cl.

H01F 41/18  
C23C 14/14  
G11B 5/66  
H01F 10/26  
H01L 43/08  
H01L 43/10

21)Application number : 07-054202

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

22)Date of filing : 14.03.1995

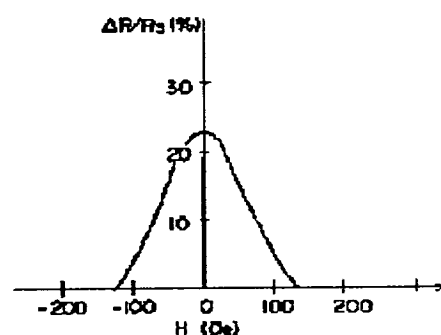
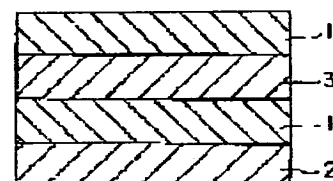
(72)Inventor : SAITO YOSHIKI  
INOMATA KOICHIRO

54) MANUFACTURE OF HEUSLER ALLOY THIN FILM, LAMINATED FILM PROVIDED WITH MAGNETIC FILM, MAGNETORESISTIVE EFFECT ELEMENT AND SOLID-STATE MAGNETIC RECORD ELEMENT EQUIPPED WITH IT

57)Abstract:

PURPOSE: To enable a Heusler alloy thin film to be effectively formed even at a low temperature by a method wherein the alloy thin film is formed on a ground of metal of body-centered cubic lattice structure.

CONSTITUTION: A Cr ground film 2 is formed as thick as 5nm on an MgO substrate, and a Co<sub>2</sub>MnGe thin film 1 of thickness 5nm, a Cr film 3 of thickness 2.5nm, and a Co<sub>2</sub>MnGe thin film 1 of thickness 5nm are successively formed thereon. Furthermore, a Cr film formed as an oxidation inhibiting non-magnetic film is formed thereon as thick as 2.5nm. The laminated film of this constitution is measured for levels of magnetoresistive effect through a four-terminal method. A resistance change rate  $\delta R/R_s$  (%) specified by a resistance  $R_s$  at a saturation magnetic field  $H_s$  is represented by  $(\Delta R/R_s)_{\max} \geq 23\%$ , where  $H_s$  is of 130Oe. Though repetitively laminated layers on a Cr ground film are as small in number as two, the laminated film of this constitution is large in magnetoresistive effect rate under a weak magnetic field. The laminated film is small in hysteresis and excellent in characteristics as a magnetoresistive effect element.



## LEGAL STATUS

Date of request for examination] 07.01.2002

Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.06.2004

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3629057

Date of registration] 17.12.2004

Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-14367

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 08.07.2004

Date of extinction of right]

文献1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-250366

(43)公開日 平成8年(1996)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 41/18			H 0 1 F 41/18	
C 2 3 C 14/14			C 2 3 C 14/14	F
G 1 1 B 5/66			G 1 1 B 5/66	
H 0 1 F 10/26			H 0 1 F 10/26	
H 0 1 L 43/08			H 0 1 L 43/08	Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-54202

(22)出願日 平成7年(1995)3月14日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 斉藤 好昭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 猪俣 浩一郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

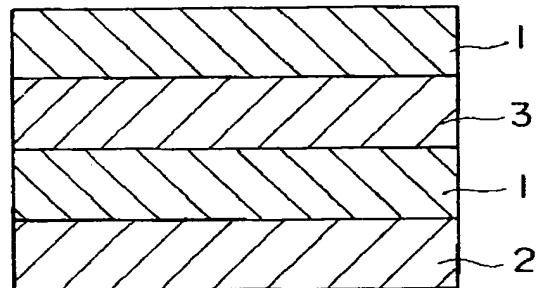
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 ホイスラー合金薄膜の製造方法、磁性膜を備えた積層膜、それを利用した磁気抵抗効果素子および固体磁気記録素子

(57)【要約】

【目的】 ホイスラー合金薄膜を低温でも有効に形成することができるホイスラー合金薄膜の製造方法、およびこのようなホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜を備えた積層膜、ならびにこのような積層膜を利用した磁気抵抗効果素子および固体磁気記録素子を提供する。

【構成】 体心立方格子構造を有する金属膜を下地として形成し、その上にホイスラー合金薄膜を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 体心立方格子構造を有する金属からなる下地の上にホイスラー合金薄膜を形成することを特徴とするホイスラー合金薄膜の製造方法。

【請求項 2】 磁性膜と非磁性膜とを積層してなる積層膜であって、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されていることを特徴とする、磁性膜を備えた積層膜。

【請求項 3】 磁性膜と非磁性膜とを積層してなり、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されている積層膜を具備することを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項 4】 磁性膜と非磁性膜とを積層してなり、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されている積層膜を具備することを特徴とする固体磁気記録素子。

【請求項 5】 第 1 の磁性膜と、非磁性膜と、第 2 の磁性膜との積層膜を有し、第 1 の磁性膜と非磁性膜との間に電流を供給することにより、非磁性膜と第 2 の磁性膜との間に、2 つの磁性膜の磁化の相対的方向に依存して、2 極性の電位誘導が生じる固体磁気記録素子であって、前記第 1 および第 2 の磁性膜の少なくとも一方がホイスラー合金薄膜で構成され、非磁性膜が体心立方格子構造を有する金属で構成されていることを特徴とする固体磁気記録素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ホイスラー合金薄膜の製造方法およびそのようなホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜と非磁性膜とを含む積層膜、ならびにそのような積層膜を利用した磁気抵抗効果素子および固体磁気記録素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ホイスラー合金は、一般式  $X_2YZ$  または  $XYZ$  で表わされるホイスラー型結晶構造を有する金属間化合物の総称であり、組成によっては強磁性を示すことが知られている。このため、強磁性体を用いる分野、例えば磁気抵抗効果素子、固体磁気記録素子などへの応用が期待されている。

【0003】これらの分野への応用を考えた場合、ホイスラー合金の薄膜化は必須であるが、従来ホイスラー合金薄膜はほとんど得られていない。すなわち、ホイスラー合金組成で薄膜を形成しても、250℃程度的高温まで加熱しないとホイスラー合金の結晶が生成されずアモ

ルファスとなってしまう (J. Appl. Phys. 67, 393(1990))。しかるに、薄膜形成時にこのような高温での加熱を伴うと磁気抵抗効果素子や固体磁気記録素子中の磁性膜と非磁性膜との積層膜において膜界面での原子の拡散が生じるという問題があるため、未だ実用化には至っていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、その目的はホイスラー合金薄膜を低温でも有効に形成することができるホイスラー合金薄膜の製造方法を提供することにある。

【0005】本発明の他の目的は、このようなホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜を備えた積層膜、ならびにこのような積層膜を利用した磁気抵抗効果素子および固体磁気記録素子を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は、上記課題を解決するために、第 1 に、体心立方格子構造を有する金属からなる下地の上にホイスラー合金薄膜を形成することを特徴とするホイスラー合金薄膜の製造方法を提供する。

【0007】第 2 に、磁性膜と非磁性膜とを積層してなる積層膜であって、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されていることを特徴とする、磁性膜を備えた積層膜を提供する。

【0008】第 3 に、磁性膜と非磁性膜とを積層してなり、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されている積層膜を具備することを特徴とする磁気抵抗効果素子を提供する。

【0009】第 4 に、磁性膜と非磁性膜とを積層してなり、磁性膜の少なくとも 1 層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも 1 層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されている積層膜を具備することを特徴とする固体磁気記録素子を提供する。

【0010】第 5 に、第 1 の磁性膜と、非磁性膜と、第 2 の磁性膜との積層膜を有し、第 1 の磁性膜と非磁性膜との間に電流を供給することにより、非磁性膜と第 2 の磁性膜との間に、2 つの磁性膜の磁化の相対的方向に依存して、2 極性の電位誘導が生じる固体磁気記録素子であって、前記第 1 および第 2 の磁性膜の少なくとも一方がホイスラー合金薄膜で構成され、非磁性膜が体心立方格子構造を有する金属で構成されていることを特徴とする固体磁気記録素子を提供する。

【0011】以下、本発明について具体的に説明する。本発明者らは、ホイスラー合金薄膜を低温で形成すべく

研究を重ねた結果、その下地として体心立方格子構造の金属を設けることにより、その上に形成されたホイスラー合金組成の薄膜が結晶化しやすいことを見出した。これは、以下のような理由によると推測される。すなわち、ホイスラー合金の格子定数はその合金の種類によって微妙に変化するが、概ね体心立方金属の格子定数の2倍であり、従って体心立方金属を下地とすることにより、その上に整合性良くホイスラー合金が形成されるためであると考えられる。なおここで、下地となる体心立方金属は基板自体であっても、基板上に形成された薄膜

10

であってもよいが、磁気抵抗効果素子や固体磁気記録素子への応用を鑑みると、基板上に形成された薄膜とすることが好ましい。  
【0012】実際に、体心立方格子構造の金属膜としてCrを下地膜として用い、室温でホイスラー合金薄膜(Co, MnGe)を形成した場合のX線回折の結果を図1に示す。図1の(a)、(b)、(c)はいずれも基板が異なるためその上に形成した膜の配向性が異なるが、いずれもCrおよびCo, MnGeの回折ピークが現れており、ホイスラー合金薄膜が形成されていることが確認される。

20

【0013】ホイスラー合金は、一般式 $X_2YZ$ または $XYZ$ で表わされるホイスラー型結晶構造を有する金属間化合物の総称であるが、 $X:Y:Z$ の比率は、単層膜でホイスラー型結晶構造が保たれる範囲で多少ずれていてもよい。

【0014】ホイスラー合金のX元素としては、Cu, Co, Ni, Rh, Pt, Au, Pd, Ir, Ru, Ag, Zn, Cd, Feなどが挙げられ、ホイスラー合金を形成した時にホイスラー合金が強磁性を示すCu, Co, Ni, Rh, Ptが特に好ましい。また、Y元素としてはMn, Feが好ましく、これらはTi, V, Zr, Nb, Hf, Ta, Cr, Co, Niなどで一部または全部が置換されてもよいが、ホイスラー合金を磁気抵抗効果素子や固体磁気記録素子などへ応用する場合を考慮すると、Mn, Feの置換量はホイスラー合金が示す強磁性が損なわれることのない範囲内に設定される。さらに、Z元素としてはAl, Sn, In, Sb, Ga, Si, Ge, Pb, Znなどを用いることができる。

30

【0015】本発明においてホイスラー合金の下地に用いる体心立方格子構造を有する金属としては、Cr, V, Nb, Mo, Ta, Wまたはこれらの合金が好ましい。これらは非磁性体であるが、下地としては磁性体であってもかまわず、FeまたはFeと上記Cr, V, Nb, Mo, TaまたはWとの合金であってもよい。また、この体心立方格子構造を有する金属は、上記元素を一部その他の元素で置換しても体心立方格子構造が保たれていればよく、その場合にもその上のホイスラー合金薄膜の結晶性、ひいては磁気的特性などが良好なものと

50

なる。

【0016】これに対し、下地としてCu, Au, Alなどの面心立方格子構造を有する金属、またはZr, Znなどの六方稠密格子構造を有する金属を用いると、ホイスラー合金組成の薄膜がアモルファスとなって磁気的特性などが低下してしまう。従って、磁気抵抗効果素子に应用する場合には磁気抵抗効果が低下し、固体磁気記録素子に应用する場合には検出信号が低下する。

【0017】次に、本発明の他の態様について説明する。この態様は、磁性膜と非磁性膜とを積層してなる積層膜であって、磁性膜の少なくとも1層がホイスラー合金薄膜で構成され、そのホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜の少なくとも1層の下地として体心立方格子構造を有する金属からなる金属膜が形成されている積層膜である。

【0018】磁性膜と非磁性膜との積層膜は、例えば磁気抵抗効果素子、固体磁気記録素子などに適用される。このような積層膜における磁性膜の少なくとも1つにホイスラー合金を用いた場合には、基本的にその下地に体心立方格子構造の金属を用いる。

【0019】この場合に体心立方格子構造の金属膜が非磁性である場合には、この体心立方格子構造の金属膜が上記積層膜の非磁性膜として機能することができる。この場合には、例えば図2に示すように、体心立方格子構造の金属膜からなる下地膜2、ホイスラー合金薄膜からなる磁性膜1、体心立方格子構造の金属膜からなる非磁性膜3、ホイスラー合金薄膜からなる磁性膜1の4層構造、または図3に示すように、磁性膜1と非磁性膜3とが交互に積層された構造の積層膜が構成される。

【0020】また、体心立方格子構造の金属膜を下地膜として用い、非磁性膜として体心立方格子構造でない金属を用いる場合は、例えば図4に示すように、体心立方格子構造の金属膜からなる下地膜12、ホイスラー合金薄膜からなる磁性膜11、非磁性膜13、体心立方格子構造の金属膜からなる下地膜12、ホイスラー合金薄膜からなる磁性膜11の構造を有する積層膜、または図5に示すようにこれらを繰り返し積層した構造の積層膜が構成される。

40

【0021】また、この態様の積層膜は、ホイスラー合金薄膜が直接接する下地膜として必ずしも体心立方格子構造の金属膜が必要ではなく、例えば図6に示すように、体心立方格子構造の金属膜からなる下地膜21の上にホイスラー合金薄膜からなる磁性膜22を形成し、その上に非磁性膜23、ホイスラー合金薄膜からなる第2の磁性膜24、非磁性膜25をこの順に形成した積層膜であってもよい。この構造の積層膜の場合には、第2のホイスラー合金薄膜24が直接接する下地に体心立方格子構造の金属膜が形成されていないが、その下の第1のホイスラー合金薄膜22の影響で結晶化させることが可能である。

【0022】以上のような積層膜は、分子線エビタキシ（MBE）法、超高真空スパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、蒸着法などの通常の薄膜形成技術で作製することができる。

【0023】次に、このような積層膜を磁気抵抗効果素子に適用する場合について説明する。従来、磁気抵抗効果素子としてはパーマロイ合金薄膜が広く用いられていたが、その磁気抵抗変化率は2～3%程度と小さく十分な感度が得られないという問題点があった。これに対し、最近、磁性膜と非磁性膜とを交互に積層した人工格子膜が大きな磁気抵抗変化率を有するため注目されている。しかし、これらは積層数を多くする必要があるため、製造効率が悪く、また特性がばらつきやすいという欠点があるし、また飽和磁界やヒステリシスが大きいという問題もある。

【0024】これに対して、上述したように、磁性膜として上述のようなホイスラー合金薄膜を用い、さらに体心立方格子構造の金属膜を非磁性膜または下地膜として用いて、磁性膜と非磁性膜との積層膜を具備する磁気抵抗効果素子を構成することにより、極めて大きな磁気抵抗効果が得られ、しかも飽和磁界およびヒステリシスも小さなものとなる。

【0025】このような積層構造の磁気抵抗効果素子は、実質的に、任意の磁場（ゼロ磁場の場合も含む）でとなり合う磁性膜の磁気モーメントが反対方向、もしくは約90°の相対角度をもっていればよく、それを実現するためには、磁性膜間の磁気的な結合を用いてもよく、スピンバルブ型のようにFeMn、CoPt等の磁気固着層を用いても、新庄型（J.Phys.Soc.Jap., 59, 3061(1990)）のように複数の磁性膜の保磁力の差を利用しても構わない。層構成としては上記図2～図6に示したいずれのものも用いることができる。

【0026】この場合に、より大きな磁気抵抗効果を得るためには、上述したように、ホイスラー合金のY元素として、Mn、Feを用いることが好ましく、またX元素として、特にCu、Co、Ni、Rh、Ptを用いることが好ましい。さらに、体心立方格子構造を有する金属膜も上述した通りであり、Cr、V、Nb、Mo、Ta、Wまたはこれらの合金が好ましい。

【0027】また、磁気抵抗効果素子に用いる磁性膜は、その特性を損なわない限り非磁性膜でとぎれとぎれになっていてもよく、磁性膜としてホイスラー合金薄膜を用い場合にも同様に、その結晶構造を保っている限り同様に非磁性膜でとぎれとぎれであってもよい。

【0028】この場合に、例えば上記図2、図3のような非磁性膜が一つのサンドイッチ膜のようなものでも大きな磁気抵抗効果が得られるが、数層ないし数十層積層しても構わない。

【0029】また、このような磁気抵抗効果素子におい

て、各膜の膜厚は特に限定されるものではないが、磁性膜の膜厚は0.5～20nm程度であることが好ましく、非磁性膜の膜厚は0.2～10nm程度であることが好ましい。これは、あまりに膜厚が薄い磁性膜や非磁性膜を形成することは製造上困難である一方、逆に磁性膜や非磁性膜の膜厚が厚すぎると、大きな磁気抵抗効果を得ることが困難となるからである。さらに体心立方格子構造を有する金属膜からなる下地膜の膜厚は0.2～50nm程度であることが好ましい。何となれば、下地膜の膜厚が薄すぎるとホイスラー合金薄膜を十分に結晶化させることができなくなるおそれがあり、下地膜の膜厚が厚すぎると製造効率が低下するうえ、素子に供給される電流の下地膜への分流が多くなってしまいうからである。

【0030】次に、上述のような積層膜を固体磁気記録素子に適用する場合について説明する。磁性体/非磁性体/磁性体のサンドイッチ膜の固体磁気記録素子が、ハードディスクの次世代超高密度固体磁気記録素子として期待されており（Phys.Rev.Lett.55,1790(1985)）、従来、磁性体としてCoとパーマロイ（Ni, Fe<sub>2</sub>）を用い、非磁性体としてCu, Ag, Auを用いてこれらを積層した膜が提案されている。そして、Co/Au間に電流を流し、Au/Ni, Fe<sub>2</sub>間に、Ni, Fe<sub>2</sub>とCoの磁化の相対的方向に依存して、2極性の電位誘導が生じることが確認されている（Phys.Rev.Lett.70,2142(1993)）。しかし、磁性膜としてCo, Ni, Fe<sub>2</sub>等を用いた場合に、電極端子の面積を10<sup>-2</sup>mmという小さな微細加工をしても検出信号が数μΩ～数十μΩと小さいという問題がある。

【0031】これに対して、上述したように、磁性膜の少なくとも一方に上述のようなホイスラー合金薄膜を用い、さらに体心立方格子構造の金属膜を非磁性膜および下地膜として用いて、磁性膜と非磁性膜との積層膜を具備する固体磁気記録素子を構成することにより、検出信号を大きくすることができる。

【0032】典型的には、第1の磁性膜と、非磁性膜と、第2の磁性膜との積層膜を有し、第1の磁性膜と非磁性膜との間に電流を供給することにより、非磁性膜と第2の磁性膜との間に、2つの磁性膜の磁化の相対的方向に依存して、2極性の電位誘導が生じる固体磁気記録素子であって、前記第1および第2の磁性膜の少なくとも一方がホイスラー合金薄膜で構成され、非磁性膜が体心立方格子構造を有する金属で構成されている。また、体心立方格子構造の金属膜を単に下地膜として設け、非磁性膜を他の材料で構成しても構わない。

【0033】このような固体磁気記録素子は、実質的に、磁性膜間の磁気モーメントの相対的な方向を反平行または平行に自由に記録できればよく、素子に供給される電流が形成する磁場を利用する方法等、その方法はどのようなものであってもよい。

【0034】このような固体磁気記録素子は、例えば図7に示すように構成される。すなわち、非磁性膜32を挟んで第1の磁性膜31および第2の磁性膜33が設けられている。これら磁性膜の少なくとも一方がホイスラー合金薄膜で構成され、非磁性膜32が体心立方格子構造の金属膜で構成されている。第1の磁性膜31と非磁性膜32との間には電源34が接続されており、電源34からこれらの間に電流を供給することにより、非磁性膜32と第2の磁性膜33との間に、2つの磁性膜の磁化の相対的方向に依存して、2極性の電位誘導が生じる。

【0035】この場合に、より大きな検出信号を得るためには、上述したように、ホイスラー合金のY元素として、Mn、Feを用いることが好ましく、またX元素として、特にCu、Co、Ni、Rh、Ptを用いることが好ましい。さらに、体心立方格子構造を有する金属膜も上述した通りであり、Cr、V、Nb、Mo、Ta、Wまたはこれらの合金が好ましい。

【0036】また、このような固体磁気記録素子において、各膜の膜厚は特に限定されるものではないが、磁性膜の膜厚は1~300nm程度であることが好ましく、非磁性膜の膜厚は2~50nm程度であることが好ましい。すなわち、磁性膜の膜厚が薄すぎると磁性膜へ安定した記録を行うことが難しく、磁性膜の膜厚が厚すぎると製造効率が低下する。また非磁性膜の膜厚が薄すぎると電流磁場を利用して磁性膜に記録を行うことが困難となり、逆に非磁性膜の膜厚が厚すぎると大きな検出信号が得られなくなるおそれがある。さらに、体心立方格子構造を有する金属膜空なる下地膜の膜厚は、磁気抵抗効果素子の場合と同様の理由で0.2~500nm程度であることが好ましい。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

(実施例1) この実施例においては、イオンビームスパッタ法を用い、ホイスラー合金薄膜と体心立方格子構造の金属膜を用いて、図1に示すサンドイッチ膜を作製した。

【0038】この際に、まずチャンバー内を $5 \times 10^{-7}$  Torr以下まで排気した後、Arガスを $1.8 \times 10^{-4}$  Torr

\*rrになるまで導入し、Arイオンの加速電圧700V、ビーム電流30mAの条件で基板温度を室温として成膜した。

【0039】ホイスラー合金としてCo<sub>2</sub>MnGeを用い、非磁性膜、下地膜に体心立方格子構造のCrを用いた。基板は特に制限されないが、ここではMgO(100)基板を用いた。

【0040】まず、基板上にCr下地膜を5nmの厚さで形成し、続いて厚さ5nmのCo<sub>2</sub>MnGe薄膜、厚さ2.5nmのCr膜、厚さ5nmのCo<sub>2</sub>MnGe薄膜を順次形成した。その上にさらに酸化防止のための非磁性膜としてCrを2.5nmの厚さで形成した。ただし、この酸化防止のための非磁性膜としてはCrのような体心立方格子構造を有する金属に限らず、酸化防止機能をもつものであれば材料は問わない。また、この酸化防止のための非磁性膜は必須なものではない。さらに、CoPt、FeMnなどの磁気固着層を形成することもできる。

【0041】このような積層膜について、四端子法を用いて磁気抵抗効果を測定した。その結果を図8に示す。図8は、横軸に磁界の大きさをとり、縦軸に飽和磁界H<sub>s</sub>における抵抗値R<sub>s</sub>で規格化した抵抗変化率 $\Delta R/R_s$ をとったグラフである。この図に示すように、 $(\Delta R/R_s)_{H_s} = 23\%$ 、 $H_s = 1300$  Oeであり、Cr下地膜上への(Co<sub>2</sub>MnGe 5nm/Cr 2.5nm)の繰り返し積層数n=2と少ないのにもかかわらず、非常に大きな磁気抵抗変化率を小さな磁界で得られることが確認された。また、ヒステリシスも非常に小さく、磁気抵抗効果素子として優れた特性を示した。

【0042】さらに種々のホイスラー合金を磁性膜として用い、下地膜および非磁性膜として種々の金属を用いて、同様に磁気抵抗効果素子を作製し、これらの磁気抵抗効果も測定した。その際のホイスラー合金、下地膜および非磁性膜の組み合わせ、ならびに $(\Delta R/R_s)_{H_s}$ の値を表1に示す。なおここでは、各磁気抵抗効果素子の全ての非磁性膜の膜厚を一定としが、これらが一定でなくともよいことはいうまでもない。

【0043】

【表1】

番号	下地膜	膜厚 (nm)	磁性膜	膜厚 (nm)	非磁性膜	膜厚 (nm)	磁性膜	膜厚 (nm)	$\Delta R/R_s$ (%)
1	Fe	5	Co <sub>2</sub> MnSi	5	Cr	3	Co <sub>2</sub> MnSi	5	25
2	V	2	Co <sub>2</sub> MnSn	10	V	2	Co <sub>2</sub> MnSn	15	20
3	Mo	3	Rh <sub>2</sub> MnSn	3	Mo	1	Rh <sub>2</sub> MnSn	8	17
4	Cr	10	Cu <sub>2</sub> MnAl	5	V	5	Cu <sub>2</sub> MnAl	18	18
5	Cr	20	Co <sub>2</sub> FeSi	2	Cr	8	Co <sub>2</sub> FeSi	3	19
6	Fe	40	NiMnSb	4	Cr	3	NiMnSb	7	26
7	Cr	10	PtMnSb	7	V	2.5	PtMnSb	10	24
8	Cr	10	NiMnSb	10	AuMnSb	3	NiMnSb	10	27

【0044】この表に示すように、ホイスラー合金、下地膜および非磁性膜のその他の組み合わせにおいて、優れた磁気抵抗効果を示すことが確認された。また、これら全ての組み合わせにおいて、 $H_s$ が80~200 Oeであり、またヒステリシスも小さく、磁気抵抗効果素子として優れた特性であることが確認された。

【0045】(実施例2)この実施例は、ホイスラー合金薄膜と体心立方格子構造を有する金属膜を用いて積層数 $n=3$ の積層膜をイオンビームスパッタリング法を用いて作製した例について示す。

【0046】基板としてサファイアを用い、基板温度を150℃とした以外は実施例1と同様の成膜条件で、まず、基板上に下地膜としてCr膜を10nmの厚さで形成し、続いて(Co, MnGe 5nm/Cr 2.5nm)を3回繰り返して積層膜を作製した(繰り返し積層数 $n=3$ )。

【0047】このような積層膜について四端子法を用いて磁気抵抗効果を測定した。その結果を図9に示す。図9も図8と同様、横軸に磁界の大きさをとり、縦軸に飽\*

\* 和磁界 $H_s$ における抵抗値 $R_s$ で規格化した抵抗変化率 $\Delta R/R_s$ をとったグラフである。この図に示すように、 $(\Delta R/R_s)_{max} = 30\%$ 、 $H_s = 1900$  Oeであり、繰り返し積層数 $n=3$ と少ないにもかかわらず、非常に大きな磁気抵抗変化率を小さな磁界で得られることが確認された。また、ヒステリシスも非常に小さく、磁気抵抗効果素子として優れた特性を示した。

【0048】さらにその他のホイスラー合金を磁性膜として用い、下地膜および非磁性膜として種々の金属を用いて、同様に積層数 $n=3$ の磁気抵抗効果素子を作製し、これらの磁気抵抗効果も測定した。その際のホイスラー合金、下地膜および非磁性膜の組み合わせ、ならびに $(\Delta R/R_s)_{max}$ の値を表2に示す。なおここでは、各磁気抵抗効果素子の全ての磁性膜の膜厚および全ての非磁性膜の膜厚を一定としたが、これらが一定でなくともよいことはいふまでもない。

【0049】

【表2】

番号	下地膜	膜厚 (nm)	磁性膜	膜厚 (nm)	非磁性膜	膜厚 (nm)	$\Delta R/R_s$ (%)
9	Fe	10	Co2MnSi	4	Cr	1.4	23
10	V	20	Co2MnSn	7	V	2.2	28
11	Cr	3	Rh2MnSn	5	Cr	3.8	33
12	V	5	PtMnSb	10	V	3.0	36

【0050】この表に示すように、その他のホイスラー合金、下地膜および非磁性膜の組み合わせで繰り返し積層数 $n=3$ の積層膜を形成した場合でも、優れた磁気抵抗効果を示すことが確認された。また、これら全ての組み合わせにおいて、 $H_s$ が250 Oeより小さく、またヒステリシスも小さく、磁気抵抗効果素子として優れた特性であることが確認された。

【0051】(実施例3)この実施例においては、イオンビームスパッタリング法を用い、ホイスラー合金薄膜と体心立方格子構造の金属膜を用いて、サンドイッチ膜を作製した。

【0052】基板としてサファイアを用い、実施例1と同様の条件で、まず、基板上に下地膜としてCr膜を5nmの厚さで形成し、続いて磁性膜としてのCo, MnGe薄膜を70nmの厚さで形成した。その上に中間非磁性膜としてのCr膜を100nmの厚さで形成し、さらにその上に磁性膜としてのCo, MnGe薄膜を70nmの厚さで形成した。そして、最後にその上に酸化防止用非磁性膜としてのCr膜を2nmの厚さで形成した。

【0053】これに微細加工を施し、図10に示すような固体磁気記録素子を作製した。この素子は、Cr下地膜41、Co, MnGe薄膜からなる第1の磁性膜4

2、Cr中間非磁性膜43、Co, MnGe薄膜からなる第2の磁性膜44、Cr酸化防止用非磁性膜45とを備えており、第1の磁性膜42と中間非磁性膜43との間には電源46が接続されている。なお、下地膜41および第1の磁性膜42の面積を $10^{-2} \text{mm}^2$ とした。

【0054】このようにして作製した素子の第1および第2の磁性膜42、44は、それぞれ5nmのCr膜、100nmのCr膜の上に形成されており保磁力が異なるため、磁場を掃引すると図11に示すように第1および第2の磁性膜42、44の磁気モーメントの相対方向が変化し、図12に示すように2極性の電位誘導が生じることが確認された。また、その際の信号強度(モーメントの向きが異なる時の信号値の差)は250  $\mu\Omega$ と大きく、固体磁気記録素子として優れた特性を示すことが確認された。

【0055】さらに種々のホイスラー合金を磁性膜として用い、下地膜および中間非磁性膜として種々の金属を用いて、同様に固体磁気記録素子を作製し、これらの信号強度も測定した。その際のホイスラー合金、下地膜および中間非磁性膜の組み合わせ、ならびに信号強度の値を表3に示す。

【0056】

【表3】

番号	下地膜	膜厚 (nm)	磁性膜1	膜厚 (nm)	非磁性膜	膜厚 (nm)	磁性膜2	膜厚 (nm)	総値 ( $\mu\Omega$ )
13	Fe	5	Co <sub>2</sub> MnSi	100	Cr	150	Co <sub>2</sub> MnSi	70	210
14	V	180	Co <sub>2</sub> MnSn	150	V	10	Co <sub>2</sub> MnSn	120	120
15	Mo	20	Rh <sub>2</sub> MnSn	60	Mo	200	Rh <sub>2</sub> MnSn	60	140
16	Cr	10	Cu <sub>2</sub> MnAl	10	V	350	Cu <sub>2</sub> MnAl	50	200
17	Cr	50	Co <sub>2</sub> FeSi	70	Cr	100	Co <sub>2</sub> FeSi	300	320
18	Fe	20	NiMnSb	100	Cr	70	NiMnSb	100	300
19	Cr	40	Co <sub>2</sub> MnGe	200	Cr	50	Fe	200	140
20	V	5	NiMnSb	50	CuMnSb	100	PtMnSb	100	310

【0057】この表に示すように、ホイスラー合金、下地膜および中間非磁性膜のその他の組み合わせにおいて、信号強度が $120 \sim 320 \mu\Omega$ と大きいことが確認された。

#### 【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ホイスラー合金薄膜を低温でも有効に形成することができるホイスラー合金薄膜の製造方法が提供される。また、このようなホイスラー合金薄膜で構成された磁性膜を備えた積層膜、ならびにこのような積層膜を利用した磁気抵抗効果素子および固体磁気記録素子が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によってホイスラー合金薄膜が形成されたことを示すためのX線回折図。

【図2】本発明の積層膜を利用した磁気抵抗効果素子の一例を示す図。

【図3】本発明の積層膜を利用した磁気抵抗効果素子の他の例を示す図。

【図4】本発明の積層膜を利用した磁気抵抗効果素子のさらに他の例を示す図。

【図5】本発明の積層膜を利用した磁気抵抗効果素子のさらに他の例を示す図。

【図6】本発明の積層膜を利用した磁気抵抗効果素子のさらに他の例を示す図。

【図7】本発明の積層膜を利用した固体磁気記録素子の一例を示す図。

【図8】実施例1において作製した磁気抵抗効果素子の磁気抵抗曲線を示す図。

【図9】実施例2において作製した磁気抵抗効果素子の磁気抵抗曲線を示す図。

【図10】実施例3において作製した固体磁気記録素子を示す図。

【図11】実施例3において作製した固体磁気記録素子のM-H曲線を示す図。

【図12】実施例3において作製した固体磁気記録素子の磁場と信号強度との関係を示す図。

#### 【符号の説明】

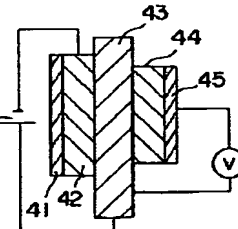
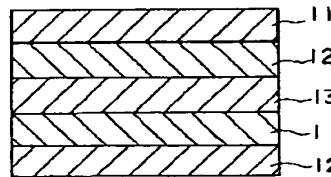
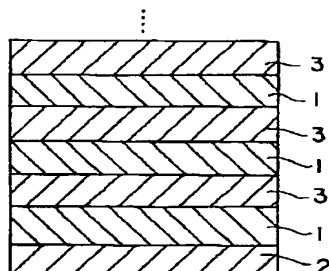
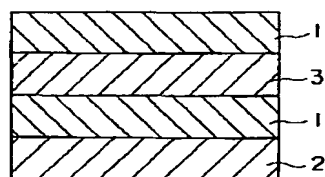
- 1, 11, 22, 24……ホイスラー合金薄膜からなる磁性膜  
 2, 12, 21, 23……体心立方格子構造の金属膜からなる下地膜  
 3……体心立方格子構造の金属膜からなる非磁性膜  
 13, 23, 25……非磁性膜  
 31, 33……磁性膜  
 32……非磁性膜  
 41……Cr下地膜  
 42, 44……Co<sub>2</sub>MnGe薄膜からなる磁性膜  
 43……Cr中間非磁性膜  
 45……Cr酸化防止用非磁性膜

【図2】

【図3】

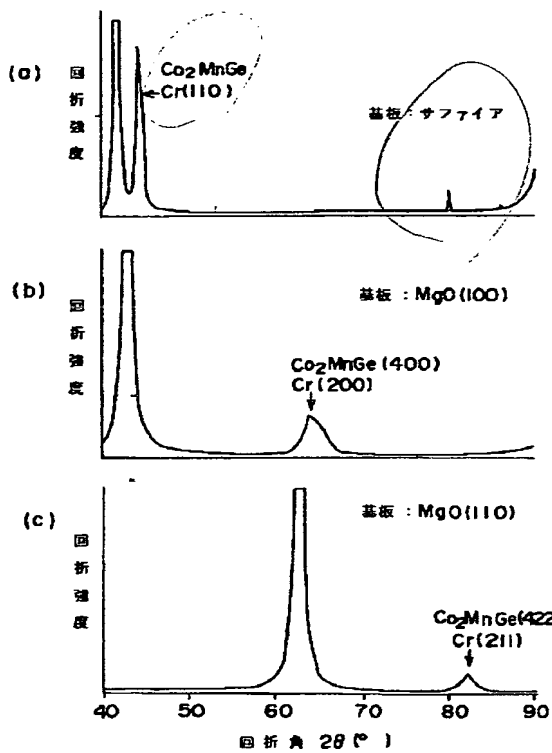
【図4】

【図10】

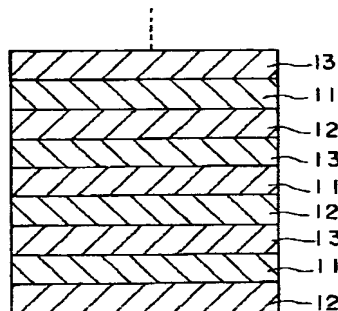




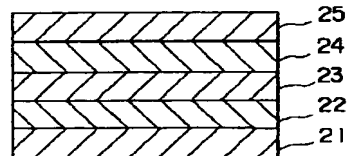
【図1】



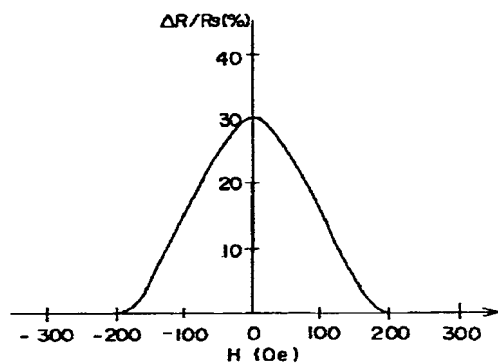
【図5】



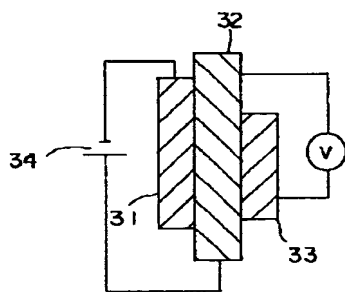
【図6】



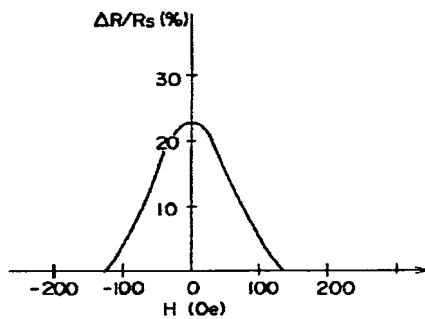
【図9】



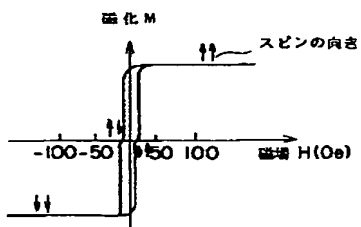
【図7】



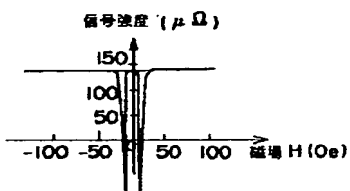
【図8】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H O 1 L 43/10

識別記号

庁内整理番号

F I

H O 1 L 43/10

技術表示箇所